



#5

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re the Application of

Claudio BOFFITO et al.

Group Art Unit: 3404

Serial No.: 08/675,969

Filed: July 5, 1996

For: THERMALLY INSULATING JACKET AND RELATED PROCESS

CLAIM FOR PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks

BOX REISSUE

Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Italian Application No. MI92 A 001416, filed June 8, 1992.

In support of this claim, a certified copy and certified English translation of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

Date: April 7, 1997


D. Lee Antton

Registration No. 32,129

DLA/vek

Antton & Associates P.C.
1899 L Street, N.W., 5th Floor
Washington, DC 20036
Telephone: (202) 293-8400
Facsimile: (202) 293-8404



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per

N. MI92A001416

INV. IND.

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

13 LUG. 1990

Rom

/IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Dr. CESARE DI FILIPPO

Cesare Di Filippo

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **SAES GETTERS S.P.A.** N.G. **SP**
 Residenza **MILANO** codice **00774910152**
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.C.B.

cognome nome **AIMI Luciano et al.** cod. fiscale **00399970581**
 denominazione studio di appartenenza **SOCIETA' ITALIANA BREVETTI S.P.A.**
 via **G. Carducci** n. **8** città **MILANO** cap **20123** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO DESTINATARIO

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____

gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

**"PROCESSO PERFEZIONATO PER LA REALIZZAZIONE DI INTERCAPEDINI TERMI-
 CAMENTE ISOLANTI MEDIANTE VUOTO E MATERIALI COIBENTI"**

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA ____/____/____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) **BOFFITO Claudio** 3) **GALLITOGNOTTA Alessandro**
 2) **SCHIABEL Antonio** 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) _____
 2) _____

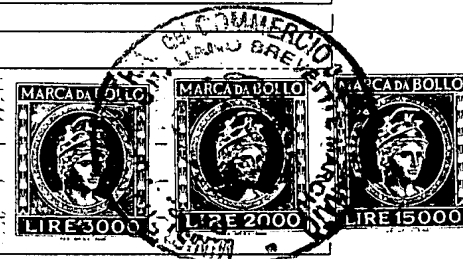
SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **1** **PROV** n. pag. **17** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) **0** **XX** n. tav. **01** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare
 Doc. 3) **0** **XX** lettera d'incarico ~~XXXXXX~~
 Doc. 4) **10** **RIS** designazione inventore
 Doc. 5) **10** **RIS** documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) **10-** **RIS** autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) **10** nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire **DUECENTOINQUANTASEIMILA.==**9) marche da bollo per attestato di brevetto di lire **DIECIMILA.==**COMPILATO IL **08/06/1992**FIRMA DEL ~~XXXXXX~~ Mandatario: _____**Dr. Luciano AIMI****Is. Iscr. Albo 130**CONTINUA SI/NO **NO**DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI _____

MILANOcodice **43**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI92 A 001416

Reg. A

L'anno millenovecento

NOVANTADUE

il giorno

OTTO

del mese di

GIUGNOil(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. **14** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

A. PAGNONCELLI

NUMERO DOMANDA

MI92 A 001416

REG. B

DATA DI DEPOSITO

08,06,1992

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/11

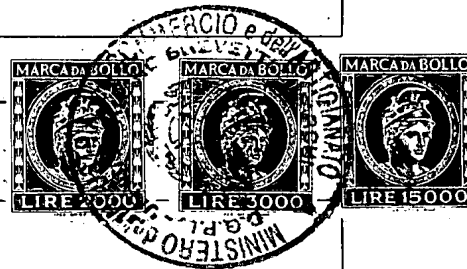
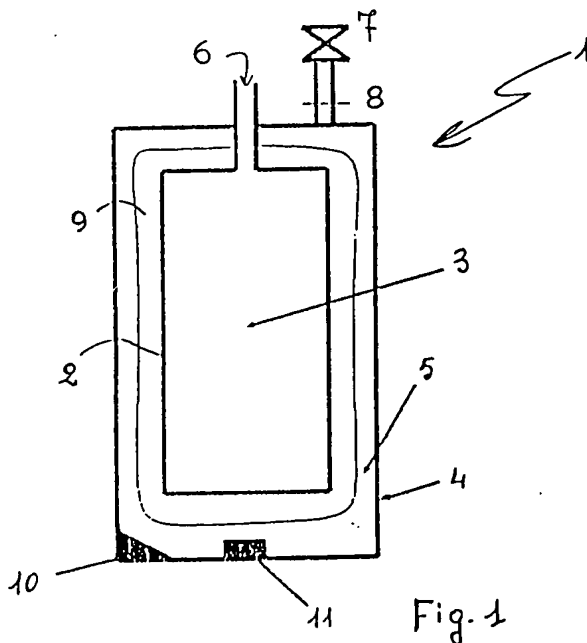
B. TITOLO

**"PROCESSO PERFEZIONATO PER LA REALIZZAZIONE DI INTERCAPEDINI
TERMICAMENTE ISOLANTI MEDIANTE VUOTO E MATERIALI COIBENTI"**

L. RIASSUNTO

Viene descritto un procedimento atto a ridurre i tempi di messa in opera di intercapedini isolanti termicamente per contenitori di sostanze che devono mantenersi a temperature diverse, da quella ambiente, generalmente più basse (dewar, tubazioni di trasporto di liquidi criogenici, pannelli isolanti per refrigeratori, ecc.) oltre che in grado di allungare la vita degli stessi. Dette intercapedini sono isolate con materiale coibente multistrato sotto vuoto e contengono un composto assorbitore di umidità ed un getter chimico. Il procedimento comprende l'evacuazione di detta intercapedine fino ad una pressione inferiore a 100 Pa, mentre il suo interno è soggetto all'azione di detto assorbitore di umidità, che continua poi per un certo numero di ore anche dopo aver eventualmente sospeso l'evacuazione isolando il dispositivo di pompaggio che viene poi riattivato fino ad una pressione inferiore a 5 Pa. Successivamente viene attivato il getter e definitivamente chiuso il dispositivo di pompaggio.

M. DISEGNO



DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
PROCESSO PERFEZIONATO PER LA REALIZZAZIONE DI INTER-
CAPEDINI TERMICAMENTE ISOLANTI MEDIANTE VUOTO E MATE-
RIALI COIBENTI"

della ditta italiana SAES GETTERS S.p.A. con sede a
MILANO

=0

La presente invenzione riguarda un processo perfezionato per la realizzazione di intercapedini termicamente isolanti sotto vuoto e con coibenti vari, in particolare per la messa in opera in tempi ridotti dei cosiddetti "dewars" e tubazioni, rispettivamente per lo stoccaggio ed il trasporto di gas criogenici come N_2 , O_2 , H_2 , He, Ar, ecc. o di altre sostanze che richiedano il mantenimento di temperature diverse da quella ambiente, normalmente più basse.

E' noto, nella pratica corrente, utilizzare a questo scopo serbatoi o tubazioni con intercapedine sotto vuoto allo scopo di ottenere un adeguato isolamento termico. Come ulteriore misura termoisolante, in aggiunta al vuoto si é soliti introdurre nell'intercapedine materiali coibenti, quali lana di vetro, polimeri organici espansi (ad esempio poliuretano e resine di varia composizione) e molto spesso i cosiddetti "multilayers" o multistrato. Questi sono costi-

tuiti da fogli alternati di polimeri organici (poliolefine), preferibilmente a struttura reticolata, e di plastica alluminizzata ottenuta, come é noto, mediante il deposito per evaporazione sotto vuoto di alluminio su un film plastico.

E' noto altresì che il vuoto all'interno dell'intercapedine tende a degradarsi nel tempo per effetto del degasamento (cioé emissione di specie gassose come CO, N₂, H₂, H₂O, O₂, ecc.) dei componenti interni, delle pareti stesse, nonché a causa delle possibili perdite o "leaks" (cioé immissione di gas atmosferici). Particolarmente elevata é però la quantità di vapor d'acqua rilasciata dai materiali coibenti. Per il mantenimento del vuoto si ricorre normalmente ad assorbitori di gas posti nell'intercapedine e costituiti generalmente da zeoliti, setacci molecolari, gel di silice, carbone attivo ed altri materiali assorbenti di natura fisica (getter fisici). Queste sostanze per poter assorbire la maggior parte di queste specie gassose devono essere mantenute a bassa temperatura (per es. quella dell'azoto liquido o inferiori). Inoltre poiché i getter summenzionati non assorbono efficacemente l'idrogeno, occorre per esempio introdurre nell'intercapedine ossido di palladio, come descritto nel brevetto GB 921273, il quale trasfor-

ma l'idrogeno in acqua secondo la reazione: $\text{PdO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$.

L'acqua viene poi assorbita fisicamente dalle zeoliti o dagli altri assorbitori fisici presenti nell'intercapedine.

Un primo inconveniente legato all'impiego di queste tecniche note é dovuto al fatto che sono richiesti tempi alquanto lunghi per la realizzazione dell'intercapedine isolante del dewar o delle tubazioni di cui si é detto in precedenza, in quanto l'attivazione dei materiali assorbitori (zeoliti ecc.) richiede un trattamento termico prolungato sotto pompaggio, fino a parecchi giorni.

La lunghezza del processo é determinata soprattutto dalla necessità di ridurre quanto possibile la quantità residua d'acqua contenuta negli assorbitori fisici e nei coibenti. Una riduzione dei tempi di processo potrebbe essere ottenuta aumentando drasticamente la temperatura del trattamento termico del sistema (per esempio oltre i $150-200^\circ\text{C}$), ma ciò é spesso non praticabile perché i materiali in gioco non sono compatibili con tali temperature o per motivi di praticità ed economicità del processo.

Un secondo svantaggio discende dalla natura fisica dell'assorbimento, che rende la reazione reversibi-

le. Pertanto, quanto il contenitore viene svuotato ed il suo interno é a temperatura ambiente, i gas assorbiti vengono riemessi creando una certa pressione nell'intercapedine. Pertanto quando si procede al riempimento del contenitore interno (dewar o tubazione), ormai tornato a temperatura ambiente, si verifica una forte ebollizione con perdita di gas a causa delle peggiorate caratteristiche di isolamento. Queste vengono ripristinate dopo un certo tempo, quando le zeoliti sono state raffreddate a temperatura criogenica ed hanno riassorbito i gas. Tale problema, denominato "boil-off" o ribollitura é grave soprattutto nel caso di gas liquefatti come H_2 e He, relativamente costosi e dotati di basso calore di vaporizzazione. Da notare inoltre che alcuni dei materiali noti finora usati reagiscono con il gas liquefatto, con il quale possono entrare in contatto in caso di perdite dall'interno del contenitore, per esempio dovute a fessurazioni. In particolare il PdO non può essere utilizzato in concomitanza con H_2 liquefatto per la possibilità di esplosioni in caso di rottura della parete interna. Lo stesso avviene nel caso dell' O_2 liquido quando si utilizzi carbone attivo.

E' stato proposto da C. Boffito ed altri in J. Vac. Sci. Technol. A5 (6), 3442 (1987) l'uso di un



materiale getter chimico basato su una lega Zr-V-Fe secondo il brevetto GB 2 043 691, che risolve alcuni dei problemi summenzionati, potendo assorbire chimicamente i vari gas responsabili del degrado del vuoto, in particolare l'idrogeno. Tuttavia l'elevata emissione di acqua da parte del materiale coibente durante il processo di costruzione può compromettere sensibilmente l'efficacia dell'azione di assorbimento verso le altre specie gassose durante la vita del dispositivo.

Costituisce pertanto uno scopo della presente invenzione quello di fornire un processo mediante il quale vengano abbreviati i tempi occorrenti per la preparazione e la messa in opera di un contenitore o tubazione di gas liquefatti, in particolare per la realizzazione dell'intercapedine isolante.

Un altro scopo della presente invenzione é quello di fornire un procedimento del tipo sopra indicato, che sia esente dai problemi di "boil-off" cui si é accennato in precedenza allorché il contenitore viene riempito con il gas liquefatto dopo essere stato svuotato ed ormai ritornato a temperatura ambiente.

Un ulteriore scopo della presente invenzione é quello di fornire un procedimento che risolva i problemi legati alla pericolosità dovuta ad alcuni mate-

riali utilizzati per il mantenimento del vuoto, in particolare l'ossido di palladio ed il carbone attivo, i quali possono reagire in modo esplosivo rispettivamente con l'idrogeno e l'ossigeno, qualora l'uno o l'altro di questi due gas si trovi, liquefatto, all'interno del contenitore da isolare e questo sia soggetto ad una rottura.

Ancora uno scopo della presente invenzione é quello di fornire un procedimento per l'ottenimento di un dispositivo (contenitore o tubazione) isolato, tale da assicurare un pompaggio chimico efficace durante tutta la vita del dispositivo stesso.

Questi scopi vengono ottenuti con un processo perfezionato atto a realizzare intercapedini evacuate e coibentate per l'isolamento termico di dispositivi (dewar e tubi) impiegati per la conservazione o trasporto di sostanze che devono essere mantenute a temperature diverse da quella ambiente, in particolare più basse, grazie al quale vengano assorbiti i gas generati durante il processo stesso e la vita del contenitore, combinando le azioni di un agente assorbitore d'acqua, che interviene prevalentemente durante le prime fasi del processo costruttivo realizzando un pompaggio in situ dell'acqua, che permette di accelerare il processo, nonché di un materiale getter, atti-

vato successivamente, che si dedica prevalentemente all'assorbimento degli altri gas (O_2 , N_2 , CO , H_2 ecc.).

Come assorbitori d'acqua potranno essere utilizzati preferibilmente agenti essiccanti molto energici, ovvero chimici, come gli ossidi di bario, stronzio, fosforo e, in generale, sostanze con tensioni di vapor d'acqua inferiori ad 1 Pa a temperatura ambiente. Come materiali getter sono preferibili le leghe a base di bario e zirconio e, in particolare, le leghe Ba-Li descritte nella domanda di brevetto italiano No. MI 91A001038 a nome della stessa richiedente, che possono essere messe in condizioni di funzionare con un trattamento termico a relativamente bassa temperatura.

Scopi e vantaggi della presente invenzione risulteranno più chiaramente agli esperti del ramo dalla seguente dettagliata descrizione di un suo esempio realizzativo con riferimento ai disegni in cui:

la FIGURA 1 mostra una vista schematica in sezione di un dewar metallico del tipo comunemente impiegato per la conservazione di gas liquefatti, la cui intercapedine isolante é stata realizzata mediante il processo secondo l'invenzione; e

la FIGURA 2 mostra un grafico riportante i risultati di prove effettuate sul contenitore di figura 1.

Con riferimento ad un contenitore come il dewar rappresentato in figura 1, ma che potrebbe invece essere anche una tubazione isolata per il convogliamento di gas liquefatti, viene descritta qui di seguito una sequenza di operazioni che realizzano il procedimento secondo l'invenzione.

Come é noto nella tecnica, il dewar 1 é costituito da un contenitore interno 2, preferibilmente in metallo, per es. acciaio, che delimita un volume o spazio utile 3 per il contenimento di un gas liquefatto, in grado di comunicare con l'ambiente circostante attraverso un "collo" 6 normalmente chiuso ma non sigillato. Un involucro esterno 4 delimita tra di esso e la parete interna 2 un'intercapedine 5 parzialmente riempita, almeno nella zona circondante la parete interna 2, con un materiale coibente 9, preferibilmente del tipo multistrato come detto in precedenza. L'intercapedine 5 può essere messa in comunicazione con un impianto esterno di pompaggio (non rappresentato) attraverso un raccordo di collegamento 8 ed una valvola 7 di chiusura o interdizione della pompa.

Secondo la presente invenzione vengono inizialmente introdotti nell'intercapedine 5 materiale assorbitore chimico d'acqua 10 e materiale getter 11, posizionati in zone separate, contro la parete esterna 4,



contrariamente al previsto posizionamento contro la parete interna, a temperatura inferiore, del materiale getter secondo i procedimenti noti. Viene effettuata quindi una prima fase di pompaggio dell'intercapedine 5 attraverso il raccordo tubolare 8, fino a raggiungere pressioni di 100 Pa o più basse, il che richiede comunque pochi minuti. Viene poi chiusa la valvola 7 isolando così l'insieme del contenitore dal gruppo pompaggio mentre, per un tempo di attesa variabile da 2h fino a 48h, il materiale assorbitore d'acqua 10 esercita un'azione di pompaggio selettivo nei confronti del vapore acqueo che viene degasato dal coibente 9.

Durante questa fase la valvola 7 può anche essere mantenuta aperta per tutto il tempo d'attesa. In tal caso, comunque, è ancora il materiale essiccante 10 ad assorbire la maggior parte del carico di vapor acqueo essendo l'azione della pompa limitata dalla conduttanza del tubo di collegamento 8. Sempre durante questa fase di assorbimento di vapor d'acqua (con o senza pompaggio dall'esterno) la parete interna 2 può essere sottoposta ad un blando riscaldamento non superiore a 150°C, ad esempio attraverso immissione nel volume 3 di aria o acqua calda allo scopo di accelerare la rimozione di vapor d'acqua dal coibente 9, in

particolare dagli strati più interni, maggiormente vicini alla parete 2.

Dopo il tempo d'attesa di cui sopra, viene ripreso il pompaggio, qualora sia stato interrotto, mediante riapertura della valvola 7 fino ad una pressione di 5 Pa o inferiore. A questo punto viene attivato il getter 11 per esempio mediante riscaldamento localizzato dall'esterno in corrispondenza della sua zona di posizionamento. Ciò può avvenire semplicemente utilizzando una fiamma, una pistola ad aria calda, una resistenza elettrica o altri mezzi analoghi. La temperatura che deve essere raggiunta é in funzione del tipo di getter impiegato. Sono preferibili i getter attivabili a bassa e bassissima temperatura come le leghe Ba-Li descritte nella domanda di brevetto italiano No. MI 91A001038, introdotte in blister con coperchio termoretraibile, come insegnato nella domanda di brevetto italiana No. MI 91A001037, pure a nome della stessa richiedente. Materiali getter di questo tipo richiedono un riscaldamento a non più di 120°C perché si attivino.

Infine, come ultima fase del processo, l'intercapedine 5 viene definitivamente isolata dall'esterno mediante chiusura della valvola 7 con isolamento della pompa e sigillatura, per esempio mediante "pinch-off"

in corrispondenza del raccordo tubolare 8.

ESEMPIO I

Questo esempio viene riportato a scopo di riferimento per illustrare il comportamento di un dewar come quello rappresentato in figura 1, la cui intercapedine isolante sia stata preparata senza utilizzare la tecnica della presente invenzione.

L'intercapedine, avente un volume di 36 litri e contenente 500 g di isolante multistrato costituito da nastri di poliolefina alternati con nastri di mylar® alluminato, venne collegata con una pompa a vuoto esterna, rotativa e turbomolecolare, mantenendo il pompaggio per cinque ore. Successivamente il dewar venne isolato iniziando a registrare l'aumento di pressione nel tempo.

I risultati di queste prove sono rappresentati dalla curva 1 di figura 2. La curva 2 mostra invece l'aumento di pressione attribuita semplicemente all'ingresso di aria nell'intercapedine attraverso le perdite (leaks) presenti nel dewar, che risultavano essere di 6×10^{-7} Pam³/s, in base a misure effettuate con spettrometro di massa. Il dispositivo riproduce bene un dispositivo reale ma, per condurre prove accelerate, é stata prodotta una fuga di aria del valore sopra riportato, almeno 5000 volte superiore a quello rite-

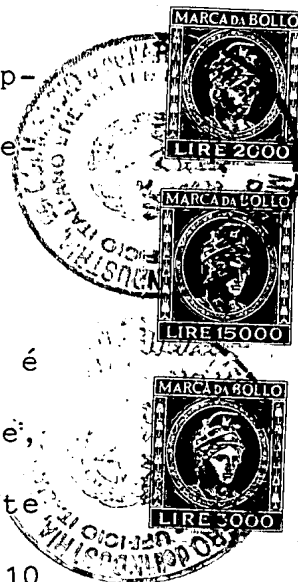
nuto accettabile per queste applicazioni, normalmente nell'ordine di 10^{-10} Pam³/s. In tal modo si possono riprodurre in tempi brevi gli effetti delle perdite a lungo termine.

La differenza tra la curva 1 e la curva 2 é rappresentata dai gas degasati dal coibente interno (prevalentemente acqua).

ESEMPIO II

La prova descritta nell'esempio precedente é stata ripetuta introducendo però nell'intercapedine, nelle zone di figura 1 corrispondenti all'essiccante 10 ed al getter 11, rispettivamente 10 g di BaO e 10 g di una lega BaLi₄ secondo la domanda di brevetto italiano MI 91A001038 in granuli racchiusi in contenitori apribili termicamente, come descritto nella domanda di brevetto italiano MI 91A001037.

L'intercapedine venna collegata con la pompa a vuoto esterna e sottoposta a breve pompaggio per dieci minuti, dopo di che il sistema venne isolato dalla pompa chiudendo la valvola 7. In tali condizioni si ebbe un periodo di attesa di 24 h, seguito da una seconda fase di ripompaggio del sistema, previa apertura della valvola 7 e contemporanea attivazione del getter mediante riscaldamento dall'esterno fino a 120° C, localizzato nella zona in cui era stato posi-



zionato il materiale 11, utilizzando a questo scopo una pistola ad aria calda. L'attivazione durò 25 minuti, dopo di che il sistema venne isolato ed iniziò la registrazione della pressione nel tempo.

I risultati di queste prove sono mostrati dalla curva 3 di figura 2.

DISCUSSIONE

Confrontando le curve 1 e 3 di figura 2 si può notare che l'applicazione della tecnica oggetto del presente brevetto permette una sostanziale riduzione dell'incremento di pressione che si realizza nel dispositivo dopo la sua sigillatura. Analisi effettuate mediante spettrometro di massa rivelano che l'uso combinato dei due materiali, essiccante e getter, permette non solo di assorbire in modo quantitativo l'acqua degassata dal coibente, ma anche di far fronte alle perdite (leaks) presenti nel dispositivo. Si noti inoltre, che essendo state effettuate prove in condizioni accelerate, ossia più drastiche per il carico di gas atmosferici, rispetto a quelle che si verificano in pratica, la prova condotta per circa 360 h (15 giorni) equivale ad almeno venti anni di funzionamento reale.

Eventuali aggiunte e/o modifiche potranno essere apportate dagli esperti del ramo alle modalità opera-

tive sopra descritte ed illustrate per il processo secondo la presente invenzione senza uscire dall'ambito dell'invenzione stessa come definita dalle rivendicazioni che seguono.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

RIVENDICAZIONI

1. Processo perfezionato per la realizzazione di un'intercapedine termicamente isolante (5) mediante vuoto e materiali coibenti (9) intorno ad una parete (2) di recipiente o tubazione interna, detta intercapedine contenendo un materiale assorbitore di umidità (10) ed un materiale getter chimico (11) ed essendo parzialmente riempita con materiale coibente (9) a contatto di detta parete interna (2), detto procedimento essendo caratterizzato dal fatto di comprendere le operazioni di:

- A. evacuare il volume dell'intercapedine (5) per mezzo di una pompa a vuoto fino ad una pressione inferiore a 100 Pa;
- B. esporre contemporaneamente detto volume al composto assorbitore di umidità (10);
- C. evacuare ulteriormente detto volume per mezzo di una pompa a vuoto fino ad una pressione inferiore a 5 Pa;
- D. attivare il materiale getter (11); e
- E. isolare il sistema dalla pompa sigillando il collegamento di questa con il volume dell'intercapedine.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui durante la fase B viene interrotto il pompaggio di

fase A.

3. Processo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui durante le fasi A e B la parete interna (2) viene mantenuta calda a temperature non superiori a 150°C per favorire il rilascio dell'acqua dai materiali coibenti (9).

4. Processo secondo la rivendicazione 1, 2 o 3 in cui detto materiale assorbitore di umidità (10) è scelto nel gruppo costituito da ossido di bario, ossido di stronzio e ossido di fosforo.

5. Processo secondo la rivendicazione 1, 2 o 3,
in cui detto materiale getter (11) é una lega Ba-Li.

6. Processo secondo la rivendicazione 5, i cui detto materiale getter (11) é una lega BaLi₄.

7. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detta fase B ha una durata nel tempo da 2 a 48 ore.

=0

p.p.: SAES GETTERS S.p.A.

Il Mandatario

(Società Italiana Brevetti SpA).

MI/010638/IN/AD/pc



Fig. 1

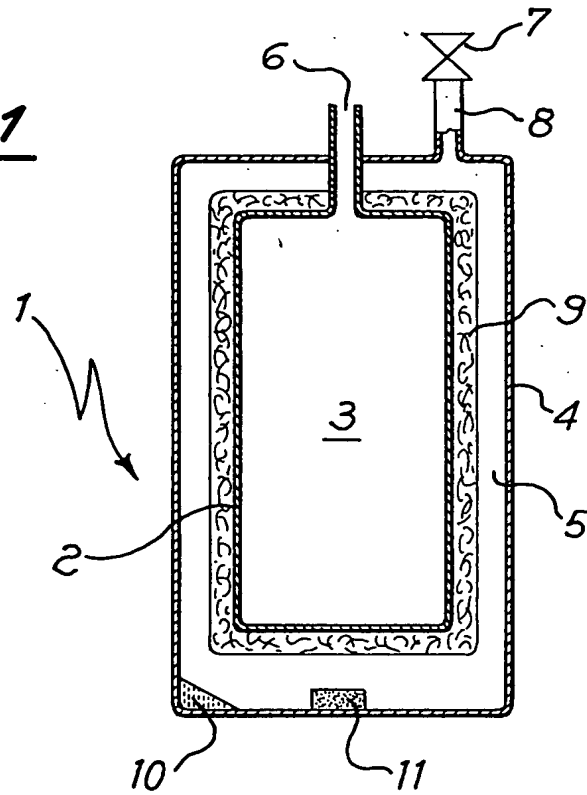
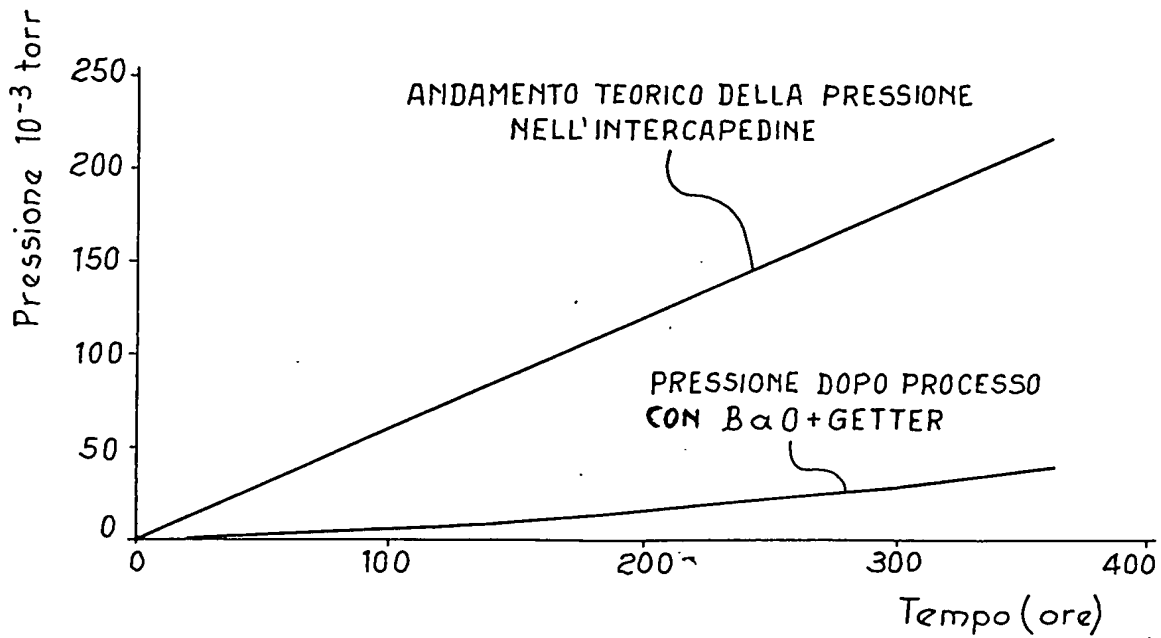


Fig. 2





RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

EXCELLENCE WITH A SENSE OF URGENCY

October 28, 1996

To Whom It May Concern:

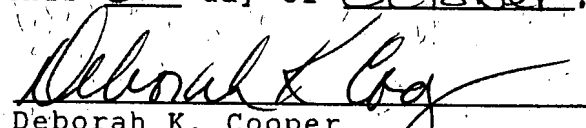
This is to certify that the enclosed Italian Patent for Industrial Invention No. 01258958 was translated into English from Italian by a professional translator on our staff who is skilled in the Italian language.

We certify that the attached English translation conforms essentially with the original Italian language except for those words or phrases for which there is no English equivalent. Such words or phrases are noted in the translation along with the best English meaning.


Bruce Farmer
General Manager

Subscribed and sworn to before me this 28th day of October, 1996.




Deborah K. Cooper
Notary Public

My commission expires: April 12, 1998

P.O. Box 4828
AUSTIN, TEXAS 78765

ALL LANGUAGES

(512) 472-6753
1-800-531-9977

(OVERNIGHT DELIVERY ONLY)
910 WEST AVE.
AUSTIN, TEXAS 78701



FAX (512) 472-4591
FAX (512) 479-6703

Italian Patent for Industrial Invention No. 01258958

Translated from Italian by the Ralph McElroy Co., Custom Division
P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 2091-50712

MINISTRY OF INDUSTRY, TRADE, AND HANDICRAFT

D.G.P.I. [Head Office of Industrial Production] --
OFFICE OF ITALIAN PATENTS AND TRADEMARKS

PATENT FOR INDUSTRIAL INVENTION

NO. 01258958

The present patent is granted for the invention related to the
application specified below:

① num. domanda	② anno	③ U.P.I.C.A.	⑤ data pres. comanda	⑦ classifica
001416	92	④ MILANO	08 06 1992 ⑥	E-048

Key: 1 Application No.
2 Year
3 Principal Office of Industry, Trade, and Handicraft
4 Milan
5 Application filing date
6 June 8, 1992
7 Classification

Holder Saes Getters S.p.A. in Milan
Agent Luciano Aimi
Address Società Italiana Brevetti S.p.A.
Via Carducci 8
20100, Milan
Title Improved process for effecting thermally insulating
interspaces by vacuum and insulating materials
Inventor Claudio Boffito
Antonio Schiabel
Alessandro Gallitognotta

Rome, March 11, 1996

The Director of Division IV

Attilio Roncacci

[signature]

Statement A

Summary of Invention with main diagram, description, and claim

Application Number: MI92 A 001416

Reg. B

Patent Number:

Filing Date: June 8, 1992

Granting Date:

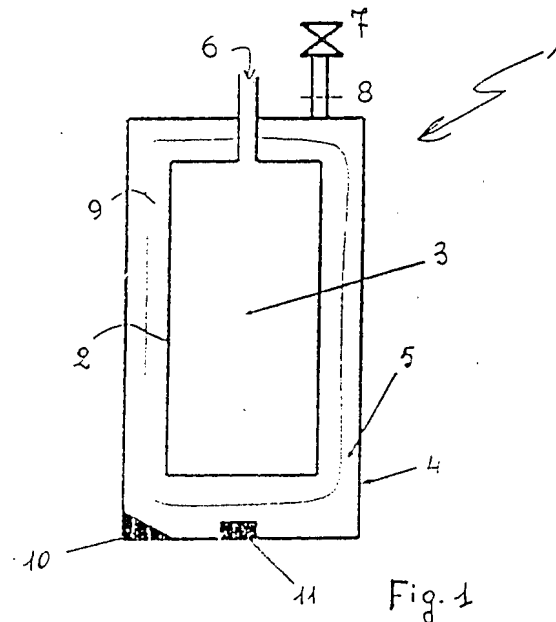
D. Title:

"IMPROVED PROCESS FOR EFFECTING THERMALLY INSULATING INTERSPACES BY VACUUM AND INSULATING MATERIALS"

L. Summary

Described is a procedure capable of reducing the installation times of thermally insulating interspaces for containers of substances that must be kept at temperatures other than room temperature, generally lower ones (dewars, pipes for transport of cryogenic liquids, insulating panels for refrigerators, etc.), and capable of lengthening their life. Said interspaces are insulated with multilayer insulating material under a vacuum and contain a moisture-absorbing compound and a chemical getter. The procedure comprises the evacuation of said interspace until the pressure is below 100 Pa, while its interior is subject to the action of said moisture absorber, which then continues to work for a few hours even after the evacuation may have been suspended, insulating the pumping device, which is then reactivated until the pressure is below 5 Pa. Afterwards, the getter is activated and the pumping device is definitively shut off.

M. Diagram



DESCRIPTION of the industrial invention entitled: "Improved process for effecting thermally insulating interspaces by vacuum and insulating materials"

of the Italian company SAES GETTERS S.p.A., domiciled in MILAN

[stamp:] June 8, 1992

[stamp:] MI92 A/01416

The present invention concerns an improved process for effecting thermally insulating interspaces under a vacuum and with various insulators, particularly for the faster installation of dewars and pipes, for the storage and transport, respectively, of cryogenic gases such as N_2 , O_2 , H_2 , He, Ar, etc., or of other substances that require that temperatures other than room temperature, normally lower ones, be maintained.

It is known that in current practice tanks or pipes with interspaces under vacuum are used for this purpose, to obtain adequate thermal insulation. As a further thermal insulating measure, in addition to the vacuum, insulating materials such as fiberglass, expanded organic polymers (for example polyurethane and resins of various compositions), and very often the so-called "multilayers" are customarily introduced into the interspace. These consist of alternating sheets of organic polymers (polyolefins), preferably with a crosslinked structure, and aluminized plastic obtained, as is known, by depositing aluminum onto a plastic film for evaporation under a vacuum.

It is also known that the vacuum inside the interspace tends to degrade over time as a result of the degassing (that is, emission of gaseous species such as CO, N₂, H₂, H₂O, O₂, etc.), of the internal components, of the walls themselves, as well as because of possible leaks (that is, entrance of atmospheric gases). However, the quantity of water vapor released from the insulating materials is particularly large. To maintain the vacuum, gas absorbers are normally placed in the interspace, generally consisting of zeolites, molecular sieves, silica gel, activated carbon, and other physical absorbent materials (physical getters). For these substances to be able to absorb the better part of these gaseous species, they must be maintained at a low temperature (e.g., the temperature of liquid nitrogen or lower). Furthermore, the above-mentioned getters do not efficaciously absorb hydrogen, so palladium oxide, for example, which transforms hydrogen into water according to the reaction: $\text{PdO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$, must be introduced into the interspace as described in patent GB 921273.

The water is then physically absorbed by the zeolites or other physical absorbents present in the interspace.

The first drawback connected to the use of these known techniques is that rather long times are required to realize the insulating interspace of the dewar or pipes mentioned above, since the activation of the absorbing materials (zeolites, etc.), requires a prolonged thermal treatment under pumping, lasting up to several days.

The lengthiness of the process is determined first and foremost by the need to reduce to a minimum the residual quantity of water contained in the physical absorbers and in the insulators. Process times could be reduced by drastically increasing the temperature of the thermal treatment of the system (for example above 150-200°C), but this is often not workable because the materials involved are incompatible with such temperatures or for reasons of practicality and economy of the process.

A second disadvantage results from the physical nature of absorption, which makes the reaction reversible. Therefore, when the container is empty and its interior is at room temperature, the absorbed gases are reemitted, creating some pressure in the interspace. Therefore, when the internal container (dewar or piping) is filled and again brought back to room temperature, vigorous boiling is verified, with gas leaks because of the worsened characteristics of the insulation. These [characteristics] are restored after some time, when the zeolites have been cooled to cryogenic temperature and have reabsorbed the gases. This problem, called "boil-off," is serious, especially for liquefied gases such as H_2 and He, which are relatively costly and have a low heat of vaporization. Furthermore, it should be noted that some of the known materials used to date react with the liquefied gas, with which they may come into contact if there are any leaks from inside the container, for example due to cracking. In particular, PdO

cannot be used along with liquefied H_2 due to the possibility of explosions if the inner wall breaks. This is also true for liquid O_2 when activated carbon is used.

In J. Vac. Sci. Technol. A5 (6), 3442 (1987), C. Boffito et al. proposed using a chemical getter based on a Zr-V-Fe alloy according to patent GB 2,043,691, which solves some of the above-mentioned problems, since it can chemically absorb the various gases responsible for the degradation of the vacuum, particularly hydrogen. However, the sizable emission of water by the insulating material during construction may noticeably compromise the efficacy of absorption over other gaseous species during the life of the device.

One purpose of the present invention is therefore to provide a process that cuts down on the time necessary to prepare and install a container or piping of liquefied gases, and particularly [in the time necessary] to make the insulating interspace.

Another purpose of the present invention is to provide the type of procedure indicated above, free of the above-mentioned boil-off problems when the container is filled with liquefied gas after it has been emptied and once again returned to room temperature.

A further purpose of the present invention is to provide a procedure that solves the problems linked to the hazards due to some materials used to hold the vacuum, particularly palladium oxide and activated carbon, which can react explosively with hydrogen and oxygen, respectively, when one or the other of these two gases is found in liquefied form inside the container to be insulated and the container breaks.

Yet another purpose of the present invention is to provide a procedure for obtaining such an insulated device (container or

pipings) as to ensure efficacious chemical pumping throughout the life of the device.

These goals are achieved through an improved process capable of effecting evacuated, insulated interspaces for the thermal insulation of devices (dewars and tubes) used for the storage or transport of substances that must be kept at temperatures other than room temperature, particularly lower ones. Thanks to this process, the gases that the process itself generates, and that are generated throughout the life of the container, are absorbed by a combined action of a water-absorbing agent that operates primarily during the first phases of the construction process, pumping the water in situ, which speeds up the process; and of a subsequently activated getter material dedicated primarily to absorb other gases (O_2 , N_2 , CO , H_2 , etc.).

As water absorbers, very potent drying agents, or chemicals such as the barium, strontium, and phosphorus oxides, and in general substances with water vapor pressures below 1 Pa at room temperature, may preferably be used. As getters, barium- and zirconium-based alloys, and in particular the Ba-Li alloys described in Italian Patent Application No. MI 91A001038 on behalf of the same applicant are preferable, which can be activated with a thermal treatment at a relatively low temperature.

Purposes and advantages of the present invention will be made clearer to those skilled in the field by the following detailed description of an example of its realization in reference to the diagrams, in which:

Figure 1 shows a schematic sectional view of the type of metallic dewar commonly used to store liquefied gases, whose insulating interspace was effected by the process according to the invention; and

Figure 2 presents a graph reporting the results of tests conducted on the container of Figure 1.

With reference to a container such as the dewar represented in Figure 1, but which could just as easily be an insulated pipe for the conveyance of liquefied gases, a sequence of operations for carrying out the procedure according to the invention is described below.

As is known in the technique, dewar 1 consists of internal container 2, preferably of metal, e.g., steel, which circumscribes a useful volume or space 3 for the containment of a liquefied gas, which can communicate with the surrounding environment through neck 6, normally closed but not sealed. External covering 4 delimits interspace 5 between [the covering] and inner wall 2, [interspace 5 being] partially filled, at least in the area surrounding inner wall 2, with insulating material 9, preferably multilayered, as said above. Interspace 5 can be connected to an external pumping system (not shown) through connection 8 and valve 7 for closing or cutting off the pump.

According to the present invention, chemical water-absorbing material 10 and getter material 11 are first introduced into interspace 5, positioned in separate zones against outer wall 4, contrary to the known procedure's customary positioning of the getter material against the inner wall, at lower temperature. Then interspace 5 undergoes its initial pumping phase, through tubular connection 8, until pressures of 100 Pa or lower are reached, which in any case takes a few minutes. Then valve 7 is closed, isolating the entire container from the pumping group while, for a waiting time varying from 2 h to 48 h, water-absorbing material 10 exerts a selective pumping action on the water vapor that is degassed from insulator 9.

During this phase, valve 7 can also be kept open throughout the waiting time. In this case, however, it is still drying material 10 that absorbs most of the water vapor load, the pump action being limited by the conductance of connection tube 8. Still, during this water vapor absorption phase (with or without pumping from the outside), inner wall 2 can be heated gently to not more than 150°C, for example by letting hot air or water into volume 3 to speed up the removal of water vapor from insulator 9, in particular from the innermost layers, mainly close to wall 2.

After the above-mentioned waiting time, pumping is resumed, if it has been interrupted, by reopening valve 7 until the pressure is 5 Pa or below. At this point getter 11 is activated, for example by localized heating from the outside, corresponding to its positioning zone. This can be done simply by using a flame, a hot-air gun, an electrical resistance, or other analogous means. The temperature that must be reached depends on the type of getter used. Getters that can be activated at low and very low temperatures, such as the Ba-Li alloys described in Italian Patent Application No. MI 91A001038, are preferable; they are put in blisters with a thermoretractable cover, as pointed out in Italian Patent Application No. MI 91A001037, also on behalf of the same applicant. Getter materials of this type must be heated to less than 120°C to be activated.

Finally, as the last phase of the process, interspace 5 is definitively insulated from the outside by closing valve 7 with isolation of the pump and sealing, for example by pinching off at tubular connection 8.

Example 1

This example is reported as a reference to illustrate the behavior of a dewar such as the one represented in Figure 1, whose insulating interspace was prepared without using the technique of the present invention.

The interspace, having a volume of 36 L and containing 500 g of multilayer insulation consisting of bands of polyolefin alternating with bands of aluminized Mylar®, was connected to a rotary, turbomolecular, external vacuum pump, and the pumping went on for five hours. Then the dewar was insulated and the increase of pressure over time was recorded.

The results of these tests are represented by curve 1 of Figure 2. Curve 2, on the other hand, shows the pressure increase attributed simply to the entrance of air into the interspace through the leaks present in the dewar, which amounted to $6 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ based on measures taken with a mass spectrometer. The device is a good reproduction of a real device, but to conduct accelerated tests, an air leak of the magnitude reported above was produced, at least 5000 times greater than that considered acceptable for these applications, normally on the order of $10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$. In this way, the effects of leaks over the long term can be reproduced in short times.

The difference between curve 1 and curve 2 is represented by the gases degassed by the internal insulator (prevalently water).

Example 2

The test described in the preceding example was repeated, but with an introduction into the interspace, in the zones of Figure 1 corresponding to drying material 10 and getter 11, 10 g of BaO and 10 g of a BaLi₄ alloy, respectively, according to Italian patent Application [No.] MI 91A001038, in granules enclosed in thermally

openable containers, as described in Italian Patent Application [No.] MI 91A001037.

The interspace was connected to the external vacuum pump and pumped briefly for ten minutes, after which the system was isolated from the pump by closing valve 7. In such conditions, there was a 24-h waiting period, followed by a second system-repumping phase after valve 7 was opened and the getter was simultaneously activated by heating to 120°C from the outside, localized in the zone in which material 11 was positioned, using a hot-air gun for this purpose. The activation lasted 25 min, after which the system was insulated and the recording of the pressure over time was begun.

The results of these tests are shown by curve 3 of Figure 2.

Discussion

In a comparison of curves 1 and 3 of Figure 2, it can be noted that the application of the technique of the present patent substantially reduces the pressure increment that occurs in the device after it is sealed. Mass spectrometry analyses reveal that the combined use of the drying and getter materials not only permits the quantitative absorption of water degassed from the insulator, but also makes it possible to deal with leaks in the device. Note also that tests were run in accelerated conditions, that is, conditions more drastic than those verified in practice on account of the load of atmospheric gases; the test conducted for about 360 h (15 days) is equivalent to at least twenty years of real functioning.

Any additions and/or modifications can be made by those skilled in the field to the operative methods described above and illustrated for the process according to the present invention,

without going beyond the framework of the same invention as defined by the following claims.

Claims

1. Improved process for effecting a thermally insulating interspace (5) by vacuum and insulating materials (9) around a wall (2) of an inner receptacle or pipe, said interspace containing a moisture-absorbing material (10) and a chemical getter material (11) and being partially filled with insulating material (9) in contact with said inner wall (2), said procedure being characterized by the fact that it comprises the operations of:

- A. evacuating the volume of interspace (5) by a vacuum pump until the pressure is below 100 Pa;
- B. simultaneously exposing said volume to the moisture-absorbing compound (10);
- C. further evacuating said volume by a vacuum pump until the pressure is below 5 Pa;
- D. activating the getter material (11); and
- E. isolating the system from the pump by sealing off its connection to the volume of the interspace.

2. Process according to Claim 1, in which during phase B the pumping of phase A is interrupted.

3. Process according to Claim 1 or 2, in which, during phases A and B, inner wall (2) is kept hot at temperatures not above 150°C to help release the water from the insulating materials (9).

4. Process according to Claim 1, 2, or 3 in which said moisture-absorbing material (10) is chosen from the group consisting of barium oxide, strontium oxide, and phosphorus oxide.

5. Process according to Claim 1, 2, or 3, in which said getter material (11) is a Ba-Li alloy.

6. Process according to Claim 5, in which said getter material (11) is a BaLi_4 alloy.

7. Process according to Claim 1, in which said phase B has a duration of 2 to 48 h.

pp: SAES GETTERS S.p.A.

The Agent [signature]

(Società Italiana Brevetti S.p.A.)

MI/010638/IN/AD/pc

[illegible seal, signature]

[stamp illegible]

[handwritten:] November 12, 1992

[stamp:] MIV5772

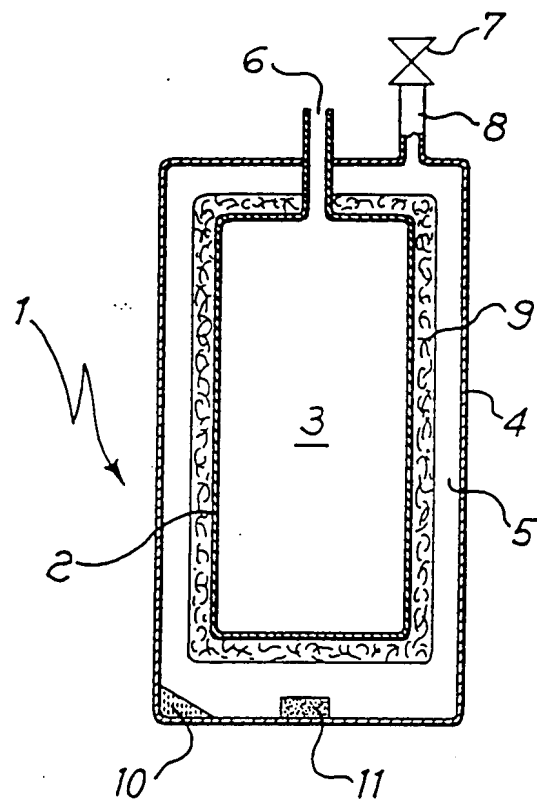


Figure 1

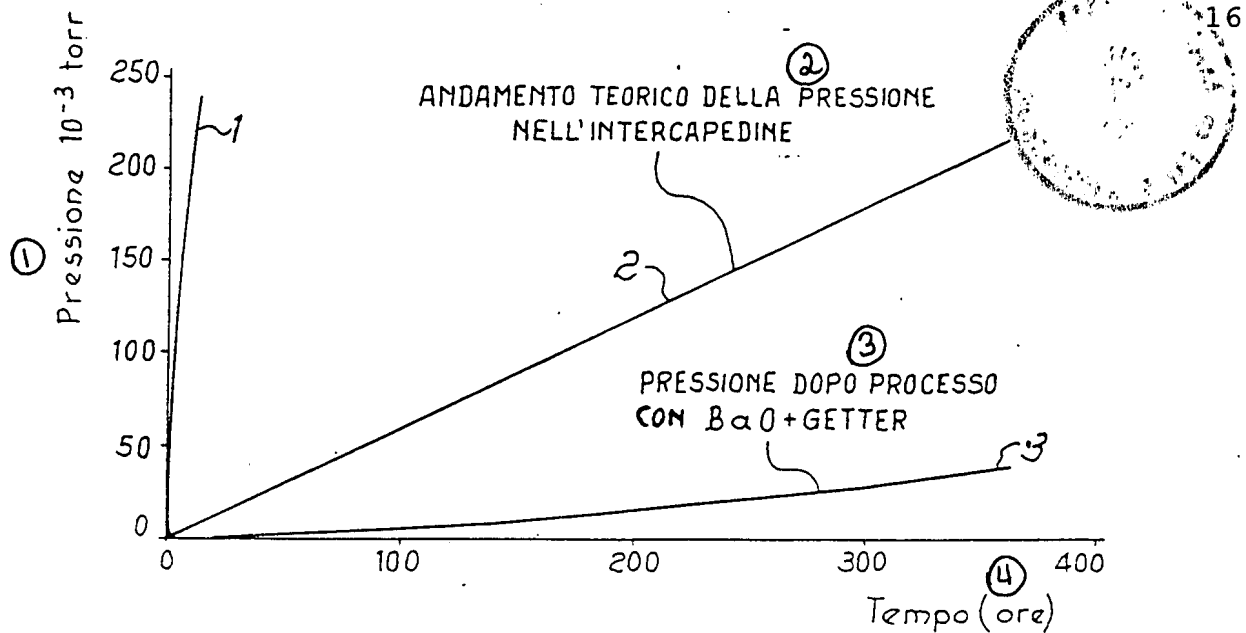


Figure 2

- Key: 1 Pressure
 2 Theoretical course of pressure of the interspace
 3 Pressure after process with BaO + getter
 4 Time (hours)

[seal:] Min. of Ind. Trade and Handi., Dept. of [illegible]

[signature]

The Agent: [signature]

Dr. Luciano AIMI

Register No. 130

Societa Italiana Brevetti S.p.A.